مشخصه‌یابی پوشش‌های شیشه-سرامیک آپاتیت بر سطح زیرلایه فلزی آلیاژ Ti-6Al-4V به روش سل-ژل جهت کاربردهای پزشکی*

سارا شوروزی[۱]   علیرضا کیانی رشید[۲]   سحر ملازاده بیدختی[۳]   عباس یوسفی[٤]

چکیده

پوشش‌های شیشه-سرامیک آپاتیت-آنورتیت توسط غوطه‌وری زیرلایه Ti-6Al-4V در سل هایی با مقادیر مناسب به صورت تک لایه و دو لایه، تهیه گردیدند. سپس تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. از آنالیز پراش اشعه ایکس و آنالیز حرارتی تفاضلی، به ترتیب جهت تعیین ترکیبات تشکیل شده و بررسی تحولات صورت گرفته استفاده گردید. سختی و زبری پوشش‌ها، نیز به ترتیب توسط دستگاه میکروسختی و آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی، انجام گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز یکنواختی و چسبندگی پوشش‌های تک لایه را نشان می دهند. نتایج نشان دادند که پوشش‌های دو لایه دارای سختی بیش‌تری نسبت به پوشش‌های تک لایه می باشند. زبری تمامی پوشش‌ها در محدوده مناسب جهت کاربردهای دندانی می باشد.

واژه‌های کلیدی پوشش های تک لایه آپاتیت و دولایه آپاتیت-آنورتیت; سل-ژل; سختی; زبری

Characterization of Apatite Glass-Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Substrate by Sol-Gel Method for Medical Application

S. Shoorvazi   A. R. Kiani-Rashid   S. Mollazadeh beidokhti   Abbas Yousefi

Abstract

A single- and double-layer apatite-anorthite glass-ceramic coating was produced by dip coating sol-gel method on Ti-6Al-4V substrate. Heat treatment was performed at 800°C. DTA analysis was performed to determine the appropriate heat treatment temperatures. XRD analysis confirmed the intended crystalline compounds; and the morphology of the coated layer was investigated using a SEM. Hardness and roughness of each layer was measured by micro hardness test and AFM, respectively. SEM micrographs confirm the adhesion and uniformity of the first apatite layer. Micro hardness of the second (top) layer showed an increase compared to the first layer. The roughness of the coatings is in the appropriate limit for dental applications.

Key Words Apatite-anorthite double layer coatings; Sol-Gel; Microhardness; Roughness

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱۱/۲۸ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۶/۳/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۳) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

Email:mollazadeh.b.stu@gmail.com

(٤) دکترای فیزیک مواد (شیشه و سرامیک)، موسسه تحقیقاتی پر طاووس، شرکت لعاب مشهد

DOI: 10.22067/ma.v30i2.62652

مقدمه

موادی که در ایمپلنت‌ها و پروتزهای پزشکی استفاده می گردند، محدوده وسیعی دارند. آن ها عمدتا شامل فازهای غیرآلی همانند شیشه‌ها، شیشه سرامیک‌ها و ترکیبات کلسیم فسفاتی می شوند که معمولا به صورت پوشش بر روی زیرلایه‌های فلزی اعمال می گردند[5-1]. این زیرلایه‌ها معمولا از جنس آلیاژهای تیتانیوم، فولادهای زنگ نزن و آلیاژهای کروم – کبالت می باشند[6] که در این میان، آلیاژهای تیتانیوم کاربرد فراوانی یافته اند[1,4,7-10]. آلیاژهای تیتانیوم خواص شیمیایی و مکانیکی خوبی دارند، اما به دلیل کمبود خواص زیست سازگاری و بایواکتیو بودن، کاربرد آن‌ها به عنوان ایمپلنت و یا پروتز بدون پوشش دهی، محدود می باشد و معمولا آن‌ها با مواد بایواکتیو و زیست سازگار پوشش داده می شوند[6-8,10]. همچنین استفاده از پوشش های بایواکتیو علاوه بر خواص زیست سازگاری موجب بهبود دیگر خواص سطحی ایمپلنت نظیر سایش، اصطکاک، خستگی، خوردگی و ناپایداری شیمیایی می-شوند[14-12]. از طرفی دیگر، استفاده از مواد پوشش دهنده کاشتنی ها همانند شیشه ها و شیشه سرامیک ها نیز به دلیل چقرمگی شکست ضعیف در برابر بارهای مکانیکی، به صورت بالک، محدود می‌باشد[8]. بنابراین ایمپلنت‌ها و پروتزها، استحکام و چقرمگی شکست را از زیرلایه فلزی و خواص زیست سازگاری، بایواکتیو و آنتی باکتریال بودن، مقاومت به خستگی، خوردگی و سایش را از پوشش های شیشه-سرامیک می گیرند[14]. تا کنون ترکیبات و سیستم های مختلفی از شیشه‌های بایواکتیو سنتز شده است[27-15]؛ اما تحقیقات در زمینه حضور شیشه و سرامیک در کنار یکدیگر محدود می‌باشد[31-28]. یکی از ترکیبات سرامیکی با ساختاری شبیه به بافت استخوان، هیدروکسی آپاتیت ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)، می‌باشد که کاربرد وسیعی به عنوان یک ماده پوششی زیست سازگار و بایواکتیو بر روی کاشتنی-ها دارد. استفاده از ایمپلنت‌های پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت موجب تهییج ترمیم استخوان می شوند که به بهبود نرخ رشد استخوان و استحکام پیوستگی ایمپلنت کمک می‌کنند. بنابراین این فاز موجب پیوند بین بافت استخوان و ایمپلنت و پایداری آن می‌شود[6]. آنورتیت با فرمول شیمیایی $Ca[Al_2Si_2O_8]$ و سختی موس ٦/٥-٦، گروهی از مواد معدنی موجود در سنگ‌ها است که به وفور در طبیعت یافت می‌شود و دارای کاربردهای متعددی از جمله مواد اتصال دهنده پروتزها یا ریشه دندان می باشد. حضور آنورتیت در کنار فاز آپاتیت خواص مکانیکی و زیست سازگاری را بهبود می‌بخشد. ترکیب خاصی از آپاتیت و آنورتیت ویژگی های ظاهری شیشه تشکیل شده، نظیر شفافیت را ارتقا می‌بخشند[32]. از طرف دیگر حضور فاز آنورتیت در ساختار شیشه موجب افزایش سختی می‌گردد، یکنواختی ساختار را کنترل می‌کند و ضریب انبساط حرارتی را کاهش می‌دهد[33]. روش‌های متفاوتی جهت اعمال این پوشش‌های شیشه سرامیکی بر روی سطوح ایمپلنت‌ها وجود دارند که شامل روش ذوب، امولسیون چندگانه، هیدروترمال، رسوب بیومیمتیک، رسوب الکتروفورتیک، سل-ژل و ... می-شوند[36-34]. روش سل- ژل به دلیل دمای پایین سنتز نسبت به سایر روش‌های قدیمی سنتز شیشه – سرامیک ها، کنترل دقیق شیمی و ساختار مواد در سطح مولکولی، ایجاد تخلخل در ابعاد نانو و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، در نتیجه کاهش هزینه‌های تولید، بسیار مورد توجه می باشد[38-37]. در این پژوهش، پوشش‌های تک لایه آپاتیت و پوشش‌های دولایه با ترکیب شیمیایی متفاوت لایه اول آپاتیت و لایه دوم آپاتیت-آنورتیت به روش سل-ژل تهیه گردیدند. اعمال پوشش‌های دو لایه جهت بررسی افزایش خواص مکانیکی نظیر میکروسختی و زبری سطح انجام گردید و در نهایت مورفولوژی و خواص مکانیکی پوشش‌های تک لایه و دو لایه با یکدیگر مقایسه گردیدند.

مواد و روش تحقیق

نخست جهت اطمینان حاصل کردن از تشکیل ترکیبات آپاتیت و آنورتیت در زمینه شیشه سیلیس، سیستم S0 با ترکیب شیمیایی $61.3SiO_2$-$22.3CaO$-$9.3Al_2O_3$-$4.4P_2O_5$-$2.3ZnO$ با استفاده از پیش واکنش گرهای مندرج در جدول (۱) به صورت زیر تهیه گردید:

جدول ۱ مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز شیشه–سرامیک حاوی آپاتیت و آنورتیت

ماده اولیه	نام تجاری	ترکیب شیمیایی	شرکت تولیدی
ترا اتیل اروتوسیلیکات	TEOS	$(C_2H_5O)_4Si$	مرک
تری اتیل فسفات	TEP	$C_6H_{15}O_4P$	مرک
نیترات روی هگزا هیدراته		$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	مرک
کلسیم نیترات تتراهیدراته		$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	مرک
آلومینیوم نیترات نوناهیدراته	ANN	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	مرک
اسید نیتریک		HNO_3	مرک
اتانول		C_2H_5OH	فرشید طب ساز
آب دیونیزه	DI	H2O	ایرانی
آمونیاک	NH_3 solution	NH_4OH	ایرانی

ابتدا تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS) در مقادیر مناسبی از آب، اتانول و اسید نیتریک به مدت ۱ ساعت و در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد هیدرولیز گردید. سپس TEP به محلول فوق اضافه گردید و به مدت ٤۵ دقیقه هیدرولیز شد. کلسیم نیترات ترا هیدراته و نیترات روی هگزاهیدراته به صورت جداگانه در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول حل شدند و محلول حاصل به محلول حاوی آلکواکسیدها اضافه گردید. ٤۵ دقیقه بعد، آلومینیوم نیترات حل شده در ٦ گرم آب دیونیزه به محلول فوق اضافه گردید. مقدار pH سل توسط آمونیاک به ۱۰ رسانده شد. سپس زمان کافی به منظور فرآیند ژل سازی اعمال گردید. ژل های بدست آمده به مدت ۸ روز پیرسازی شده و سپس به ترتیب در دماهای ۷۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد هرکدام به مدت ٢٤ ساعت خشک شدند. پودرهای بدست آمده تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

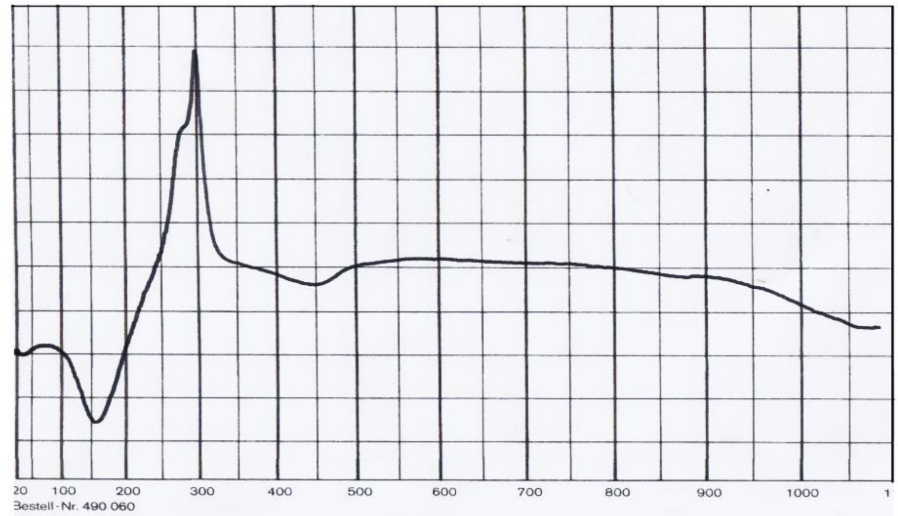
از روش آنالیز حرارتی تفاضلی Differential Thermal (Analysis، جهت بررسی تحولات فازی انجام شده با تغییر دما استفاده گردید. از دستگاه NETZSCH Gerätebau (Selb, Fed. Rep. Of Germany) برای این منظور استفاده گردید. آزمون پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction) با مدل PW1730 نیز به منظور اطمینان حاصل کردن از تشکیل ترکیبات مورد نظر به کار برده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) مدل VP 1450 جهت بررسی توپوگرافی و ریزساختار پوشش ها استفاده گردید. از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با مدل Full Plus جهت بررسی میزان زبری سطوح پوشش ها و از دستگاه میکروسختی مدل BUEHLER 1600-6125 به منظور تعیین میکروسختی نمونه‌ها استفاده گردید.

نتایج و بحث

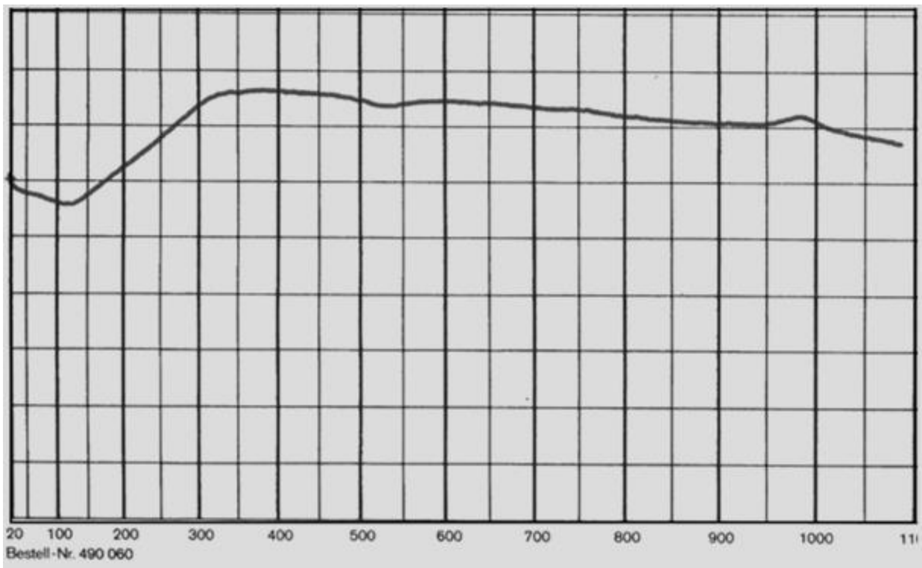
آنالیز حرارتی تفاضلی نمونه S0 در شکل (۱) آورده شده است. شکل ۱(الف)، نتیجه آنالیز را پس از خشک کردن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه نشان می‌دهد و شکل ۱(ب)، نمودار آنالیز حرارتی افتراقی نمونه S0، پس از خشک کردن در دمای ٤۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه می‌باشد. پیک-های گرماگیر در دماهای بین ۲۰۰ – ۲۰ درجه سانتیگراد در تمامی نمونه‌ها مربوط به خروج آب و الکل می‌باشد. همچنین پیک‌های گرمازا در محدوده دمایی ٤۰۰ – ۲۰۰ درجه سانتیگراد، مربوط به فرآیند اکسیداسیون و تولید مواد آلی باقی مانده از تجزیه پیش واکنش‌گرها می‌باشد. پیک‌های گرماگیر که در دماهای بین ۵۵۰–٤۵۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شوند مربوط به تجزیه گروه‌های نیتراتی به ویژه کلسیم نیترات می‌باشند.کلسیم نیترات تا دمای ٤۷۵ درجه سانتیگراد، پایدار است و از همین دما خروج NO_2 آغاز می-گردد[39]. پیک گرمازای مربوط به بلورینگی که در دمای

حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد دیده می‌شود می‌تواند مربوط به تشکیل فاز آپاتیت یا جوانه زنی کریستوبالیت باشد-40-29] [41, و آنورتیت هم می‌تواند در دماهای ۱۰۵۰-۹۷۰ درجه سانتیگراد تشکیل گردد[32].

شکل (۲)، برنامه عملیات حرارتی نمونه S0 نشان می دهد. همان طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، ابتدا نمونه تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد (دمای T_g) به مدت سه ساعت عملیات حرارتی شده است. دو ساعت زمان جهت بالابردن دمای نمونه تا ۹۷۰ درجه سانتیگراد صرف شده است، سپس نمونه به مدت سه ساعت در این دما نگه داشته شده است و در نهایت، در کوره خاموش، سرد گردیده است.

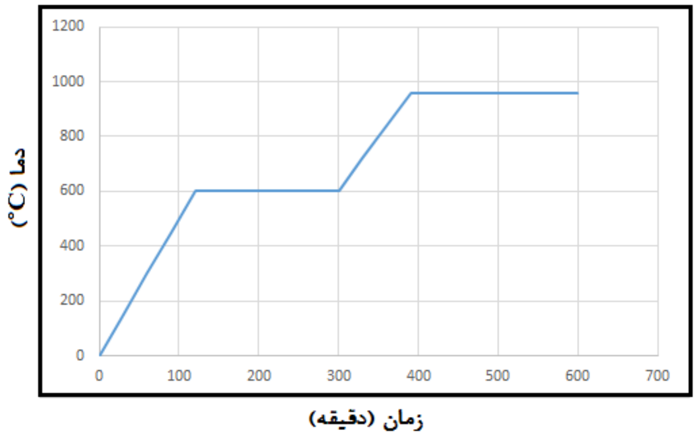


(الف)

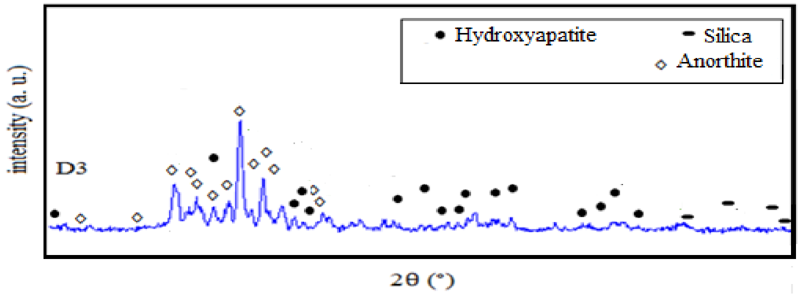


(ب)

شکل ۱ آنالیز DTA نمونه S0. (الف) نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه، پس از خشک کردن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد، (ب) نرخ گرمایش ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه، پس از خشک کردن در دمای ٤۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۲ برنامه عملیات حرارتی نمونه S0



شکل۳ آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه S0 پس از عملیات حرارتی

جدول ۲ مواد اولیه و مراحل سنتز پوشش‌های تک لایه آپاتیت (S1)[۲]

مواد اولیه	تری اتیل فسفات (ml)	کلسیم نیترات تراهیدراته (g)	نیترات روی هگزاهیدراته (g)	آب (ml)	اتانول (ml)	آمونیاک (ml)
مراحل سنتز	۱. هیدرولیز TEP در اتانول و آب ۲. انحلال کلسیم نیترات ترا هیدراته و نیترات روی هگزاهیدراته در ۱۰ ml اتانول ۳. افزودن بشر مرحله ۲ به بشر مرحله ۱ ٤. افزایش pH به مقدار ۱۰ توسط آمونیاک					

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه S0 پس از عملیات حرارتی در شکل (۳)، نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، فازهای آپاتیت و آنورتیت در زمینه شیشه ای جوانه زنی کرده اند.

پس از اطمینان حاصل کردن از تشکیل ترکیبات مورد نظر، به منظور اعمال پوشش های تک لایه (S1) سلی با مشخصات مندرج در جدول (۲)، تهیه گردید.

برای اعمال لایه نشانی، ابتدا تعدادی نمونه تیتانیومی Ti-6Al-4Vبا ابعاد ۳×۵×۵ میلی‌متر توسط وایرکات بریده شدند. نمونه ها با کاغذ سنباده‌های SiC، ۱۰۰، ٤۰۰، ٦۰۰ و ۸۰۰ آماده سازی گردیدند. سپس نمونه ها ۲۵ دقیقه به ترتیب در استون و اتانول در حمام آلتراسونیک قرار گرفتند و با آب مقطر شسته و خشک گردیدند. در ادامه به منظور انجام عملیات سطحی و ایجاد یک لایه با زبری مناسب و یکنواخت، جهت برقراری پیوند پوشش و زیرپایه، نمونه ها در محلول یک مولار سدیم هیدروکسید در دمای ٦۰ درجه سانتیگراد، به مدت یک ساعت قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها در سل S1 به مدت ۱۵ ثانیه غوطه ور گردیده و سپس در

دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۲٤ ساعت خشک و تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شدند.

برای ایجاد پوشش های دو لایه گروه اول (S2)، لایه نخست این گروه مطابق نمونه S0 تهیه گردید. اما قبل از عملیات حرارتی و بعد از خشک شدن لایه اول، نمونه در سلی با مشخصات درج شده در جدول (۳)، به مدت ۱۵ ثانیه غوطه ور گردید.

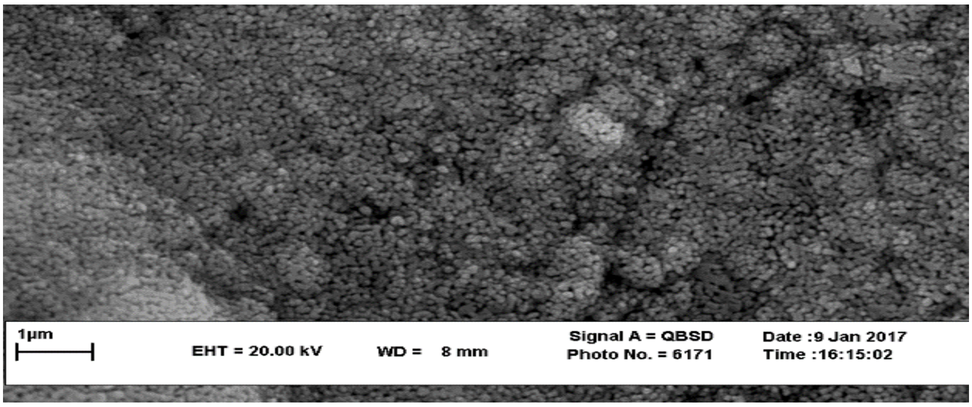
پس از غوطه وری، نمونه S2 در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۲٤ ساعت خشک گردیده و سپس تحت عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، قرار گرفت و در کوره خاموش سرد شدند.

مورفولوژی پوشش‌های S1 و S2 تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (٤) آورده شده است. همانطور که تصاویر شکل (٤) نشان می‌دهند، هیدروکسی آپاتیت در نمونه S1 با داشتن پوشش تک لایه، به صورت کروی متبلور گردیده است (شکل ٤(الف)). زیرا تمام سطح زیرلایه دارای انرژی یکسان جهت جوانه زنی آپاتیت به صورت هم محور می‌باشد و هیچ گونه مکان ترجیحی (همانند سطح بالایی) برای جوانه زنی وجود ندارد. در شکل های ٤(ب) و ٤(ج) نیز مورفولوژی سطح به صورت کروی و موفولوژی لایه زیرین بیش تر به صورت سوزنی می باشد. هر لایه پس از عملیات خشک کردن لایه زیرین بر سطح آن اعمال گردیده اند. بنابراین تحت عملیات حرارتی قرار نگرفته اند و لایه ها به صورت آمورف می‌باشند. پس از اعمال لایه های بعد، سطح آمورف زیرلایه در تماس با سل تر قرار گرفته و هنگام انجام عملیات حرارتی به صورت غیر تعادلی رشد می‌نمایند. همان طور که اگر پودرهای کلسیم فسفاتی در در کوره خاموش سرد شوند دارای مورفولوژی آپاتیت کروی و اگر پس از کلسیناسیون، از کوره بیرون آورده و در هوای آزاد سرد شوند دارای موفولوژی آپاتیت سوزنی می‌باشند[42,43]. ترکیب هر دو مورفولوژی کروی و سوزنی در نمونه S2، موجب بهبود هر دو خاصیت مکانیکی و زیست سازگاری می‌شود. چرا که خواص مکانیکی و زیست سازگاری فوق العاده سطح به دلیل تشکیل فازهای آنورتیت و آپاتیت در زمینه شیشه می‌باشد. مورفولوژی سوزنی لایه زیرین، موجب بهبود خواص مکانیکی[44] و حضور فاز آپاتیت در لایه زیرین موجب بهبود خواص زیست سازگاری و بایواکتیویته می‌شود.

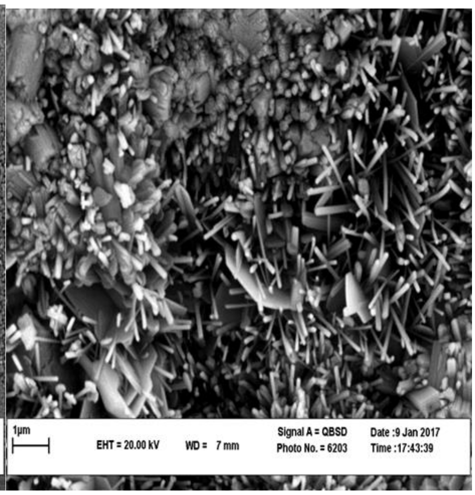
نتایج تست میکروسختی ویکرز زیرلایه و پوشش های S1 و S2 در جدول ٤، قابل مشاهده می‌باشد.

جدول ۳ مواد اولیه و مراحل سنتز لایه دوم نمونه S2 [۳۲]

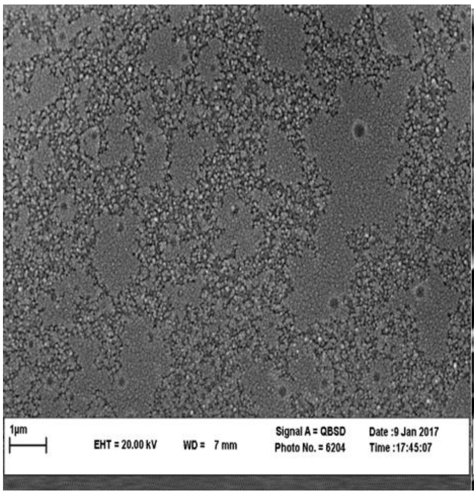
مواد اولیه	تترا اتیل اورتوسیلیکات (ml)	تری اتیل فسفات (ml)	کلسیم نیترات تتراهیدراته (g)	آلومینیوم نیترات نوناهیدراته (g)	نیترات روی هگزاهیدراته (g)	آب (ml)	اتانول (ml)
مقدار	۵	۱/۱	۳/۹	۵/۰۷	۰/۱۸	۲	۵۰
مراحل سنتز	۱. هیدرولیز TEOS در اتانول و آب ۲. افزودن TEP به محلول مرحله ۱ ۳. انحلال کلسیم نیترات تترا هیدراته و نیترات روی هگزاهیدراته در ۱۰ ml اتانول ٤. افزودن محلول بشر مرحله ۲ به بشر مرحله ۱ ۵. انحلال ANN در ٦ g آب دیونیزه ٦. افزودن بشر مرحله ۵ به بشر مرحله ۱						



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ٤ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) نمونه S1 با پوشش تک لایه، (ب) لایه اول نمونه S2، (ج) لایه دوم نمونه S2

جدول ٤ نتایج تست میکروسختی ویکرز زیرلایه تیتانیومی پس از آماده سازی سطحی و پوشش های S1 و S2

نوع پوشش	بار اعمالی	زیرلایه تیتانیوم پس از آماده سازی سطحی	S1	S2
میکرو سختی (ویکرز)	٥٠ gf	٣٤٥/٦٦	٥٠٣/٣٣	٧٥٠/٤
	Min E.	٣٢/٦٦	١٤١/٣٣	١٣٦/٤
	Max E.	١٦/٣٣	١٤٠/٦٦	١٢٣/٦

نتایج نشان می‌دهند که اعمال پوشش لایه اول موجب افزایش سختی زیرلایه اولیه می‌شود. پوشش دو لایه، سختی بیشتری را نسبت به لایه اول و همچنین زیرلایه، دارا می‌باشد. این پدیده به علت حضور فاز آنورتیت در کنار فاز آپاتیت می‌باشد که در لایه دوم نمونه S2 تشکیل می‌گردد و همان طور که قبلا ذکر شد، حضور این فاز در کنار آپاتیت، سختی را افزایش می‌دهند. میزان سختی می‌تواند معیاری برای سنجش مقاومت به سایش پوشش‌ها باشد [٤٥، ٤٦]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند پوشش‌دهی موجب بهبود خواص مکانیکی زیرلایه گردیده است که با توجه به جدول (٤)،

پوشش‌های دولایه S2 از خواص مکانیکی بهتری برخوردار می‌باشند.
منظور از min E. و max E. در جدول (٤)، به ترتیب مقادیر خطای حداقل و خطای حداکثر در تعیین میکروسختی نمونه-ها می باشند.
نتایج زبری متوسط و انحراف معیار پوشش‌های تک لایه S1 و دولایه S2 بر حسب نانومتر، در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵ میانگین زبری (mean) و انحراف معیار (SD) پوششهای تک لایه S1 و دولایه S2 بر حسب نانومتر

نوع پوشش	ابعاد تصویر (میکرومتر)	S1	S2
میانگین زبری (mean) و انحراف معیار (SD) برحسب nm	۱۰×۱۰	٦٣/٢٣٤ SD=۱۵ /۳۳	۵۳/۸٤۹ SD=۲۹ /۹۰

همانطور جدول (۵) نشان می دهد، مقادیر زبری تمامی لایه‌ها در محدوده مناسب زبری پوشش‌های ایمپلنت‌ها جهت بهبود و ارتقاء سطح کیفی آن‌ها می باشد. بیش تر بودن مقدار زبری و کم تر بودن انحراف معیار در پوشش های تک لایه S1، نشان دهنده یکنواختی بیشتر موفولوژی و زبری این لایه نسبت به لایه‌های سطحی می‌باشد. کما این که این مقادیر اختلاف قابل ملاحظه ای با یکدیگر ندارند. بنابراین تمامی لایه‌های پوششی دارای زبری متناسب جهت پیوند بیش تر استخوان با سطح ایمپلنت می‌باشند [٤٧].

نتیجه گیری

بررسی‌ها نشان دادند که اعمال پوشش‌های سرامیکی چند فازی در زمینه شیشه و بر سطح زیرلایه آلیاژTi-6Al-4V ، با ترک‌های ماکروسکوپی و عدم چسبندگی پوشش و زیرلایه همراه می‌باشد. بنابراین از یک لایه زیست سازگار (آپاتیت) با قدرت چسبندگی بالا و تر شوندگی خوب به عنوان لایه میانی استفاده گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌های نمونه S2 به دلیل حضور هر دو فاز کروی و سوزنی، از مورفولوژی و خواص مکانیکی بهتری نسبت به پوشش‌های تک لایه نمونه S1 برخوردار می‌باشند. نتایج تست میکروسختی نشان دادند که پوشش‌دهی موجب افزایش میزان سختی و به تبع آن افزایش مقاومت به سایش زیرلایه می‌گردد. سختی نمونه S2 به دلیل تشکیل ترکیبات سخت آپاتیت و آنورتیت در کنار یکدیگر، بیش تر از نمونه تک لایه حاوی آپاتیت می‌باشد. میزان زبری در هر دو نوع پوشش در محدوده مناسب جهت کاربردهای دندانی می‌باشد.

مراجع

1. Jun S.-H., et al., "A bioactive coating of a silica xerogel/chitosan hybrid on titanium by a room temperature sol–gel process", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 302-307, (2010).
2. Wu C., et al., "Novel sphene coatings on Ti–6Al–4V for orthopedic implants using sol–gel method", *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, pp. 569-576, (2008).
3. Durán A., et al., "Sol–gel coatings for protection and bioactivation of metals used in orthopaedic devices", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, pp. 2282-2290, (2004).
4. Catauro M., Papale F., Bollino F., "Coatings of titanium substrates with xCaO·(1− x) SiO 2 sol–gel materials: characterization, bioactivity and biocompatibility evaluation", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 58, pp. 846-851, (2016).
5. Bibby J. K., et. al., "Fluorapatite-mullite glass sputter coated Ti6Al4V for biomedical applications", *Journal of*

Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 16, pp. 379-385, (2005).

6. Ong, Joo L., and Daniel CN Chan, "Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: a review", *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, Vol. 28(5-6), pp.667-707, (2000).

7.Tadashi K., Yamaguchi S., "Novel bioactive titanate layers formed on Ti metal and its alloys by chemical treatments", *Materials*, Vol. 3, pp. 48-63, (2009).

8. Velten D., et. al., "Preparation of TiO2 layers on cp- Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol- gel coating techniques and their characterization", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 59, pp. 18-28, (2002).

9. Catauro M., et al., "Silica–polyethylene glycol hybrids synthesized by sol–gel: Biocompatibility improvement of titanium implants by coating", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 55, pp. 118-125, (2015).

10. Catauro, Michelina, Flavia Bollino, and Ferdinando Papale, "Surface modifications of titanium implants by coating with bioactive and biocompatible poly (ε-caprolactone)/SiO_2 hybrids synthesized via sol–gel", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 4(7), (2015).

11. Bansiddhi, Ampika,"Processing and properties of porous nickel titanium", *ProQuest Dissertations and Theses; Thesis (Ph.D.)*, No. AAI3331084; ISBN: 9780549883265, Northwestern University, (2008).

12. Wang X., et. al., "Fabrication and corrosion resistance of calcium phosphate glass-ceramic coated Mg alloy via a PEG assisted sol–gel method", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 3389-3398, (2014).

13. Bhola R., et. al., "Corrosion in titanium dental implants/prostheses–a review", *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, Vol. 25, pp. 34-46, (2011).

14. Holmberg, Kenneth, and Allan Matthews, "Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering", Elsevier Science; 2 edition , Amsterdam ; London, Vol. 56. Pp. 142-162, (2009).

15. Sato T., et. al., "Preparation of TiO2–Na2O glass by sol–gel method and structural characterization", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, pp. 2832-2836, (2007).

16. Durgalakshmi D., Ajay R., Balakumar S., "Stacked Bioglass/TiO2 nanocoatings on titanium substrate for enhanced osseointegration and its electrochemical corrosion studies", *Applied Surface Science*, Vol. 349, pp. 561-569, (2015).

17. Ge F., et. al., "Preparation and drug release behavior of TiO2 nanorod films with incorporating mesoporous bioactive glass", *Thin Solid Films*, Vol. 584, pp. 2-8, (2015).

18. Delben J.R.J., et. al., "Bioactive glass prepared by sol–gel emulsion", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 361 pp. 119-123, (2013).

19. Luz, Gisela M., and João F. Mano, "Preparation and characterization of bioactive glass nanoparticles prepared by sol–gel for biomedical applications", *Nanotechnology*, Vol. 22.49, pp. 494014, (2011).

20. Kumar, Anil, and Sevi Murugavel, "Influence of textural properties on biomineralization behavior of

mesoporous bioactive glasses", *Biomedical glasses*, Vol. 1.1, pp. 12-19, (2015).

21. Abbasi Z., et. al., "Bioactive glasses in dentistry: a review", *Journal of Dental Biomaterials*, Vol. 2, pp. 1-9, (2015).
22. Bahniuk, Markian S., et al., "Bioactive glass 45S5 powders: effect of synthesis route and resultant surface chemistry and crystallinity on protein adsorption from human plasma", *Biointerphases*, Vol. 7.1, pp. 41, (2012).
23. Zhong J., Greenspan D.C., "Processing and properties of sol–gel bioactive glasses", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 53, pp. 694-701, (2000).
24. Mezahi F., et. al., "Reactivity kinetics of 52S4 glass in the quaternary system SiO2–CaO–Na2O–P2O5: Influence of the synthesis process: Melting versus sol–gel", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 361, pp. 111-118, (2013).
25. Nychka, John A., et al., "Dissolution of bioactive glasses: The effects of crystallinity coupled with stress", *Jom*, Vol. 61.9, pp. 45-51, (2009).
26. Bellucci D., et. al., "Sol–gel derived bioactive glasses with low tendency to crystallize: Synthesis, post-sintering bioactivity and possible application for the production of porous scaffolds", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 43, pp. 573-586, (2014).
27. Chen X., et. al., "Investigation on bio-mineralization of melt and sol–gel derived bioactive glasses", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 562-564, (2008).
28. Padilla S., et. al., "The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol–gel glass ceramics", *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 475-483, (2005).
29. Chatzistavrou X., et. al., "Sol–gel based fabrication of novel glass-ceramics and composites for dental applications", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 30, pp. 730-739, (2010).
30. Cai S., et. al., "Microstructural characteristics and crystallization of CaO–P2O5–Na2O–ZnO glass ceramics prepared by sol–gel method", *Journal of Non-crystalline Solids*, Vol. 355, pp. 273-279, (2009).
31. Shu C., et. al., "Dissolution behavior and bioactivity study of glass ceramic scaffolds in the system of CaO–P2O5–Na2O–ZnO prepared by sol–gel technique", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 30, pp. 105-111, (2010).
32. Agathopoulos S., et. al., "The fluorapatite–anorthite system in biomedicine", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 1317-1331, (2003).
33. Khater, G. A. et al., "Spodumene- Nepheline- Anorthite Glass Ceramics for Dental Applications", *Journal of Applied Sciences Research*, Vol. 9 (1), pp. 821-825, (2013).
34. Wei, Daqing, and Yu Zhou, "Bioactive Microarc Oxidized TiO_2-based Coatings for Biomedical Implication", *Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics*,Yokohama, Japan, (2011).
35. Wren A.W., et. al., "A preliminary investigation into the structure, solubility and biocompatibility of solgel SiO2–CaO–Ga2O3 glass-ceramics", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 148, pp. 416-425, (2014).

36. Nayak A.K., "Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview", *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 2, pp. 903-907, (2010).
37. Roach P., et. al., "Modern biomaterials: a review—bulk properties and implications of surface modifications", *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, Vol. 18, pp. 1263-1277, (2007).
38. Attia Y., "Sol-gel processing and applications", *Springer Science & Business Media*, (2012).
39. Izquierdo-Barba I., Salinas A. J., Vallet-Regí M., "In vitro calcium phosphate layer formation on sol-gel glasses of the CaO-SiO2 system", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 47, pp. 243-250, (1999).
40. Sopyan I., Naqshbandi A., "Zinc-doped biphasic calcium phosphate nanopowders synthesized via sol-gel method", *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, Vol. 53, pp. 152-158, (2014).
41. Braem A., et. al., "Biofunctionalization of porous titanium coatings through sol–gel impregnation with a bioactive glass–ceramic", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 2292-2298, (2012).
42. Nabian N., et al., "Quenched/unquenched nanobioactive glass-ceramics: Synthesis and in vitro bioactivity evaluation in Ringer's solution with BSA", *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, Vol. 19, pp. 231-239, (2013).
43. Olmo N., et. al., "Bioactive sol–gel glasses with and without a hydroxycarbonate apatite layer as substrates for osteoblast cell adhesion and proliferation", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 3383-3393, (2003).
44. Lakshmi, R., and S. Sasikumar, "Influence of needle-like morphology on the bioactivity of nanocrystalline wollastonite–an in vitro study", *International journal of nanomedicine*, Vol. 10(Suppl 1, pp. 129-136, (2015).
45. Luyckx S., Love A., "The relationship between the abrasion resistance and the hardness of WC-Co alloys", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 104, pp. 579-582, (2004).
46. Emamian, Ali, "A Study on Wear Resistance, Hardness and Impact Behaviour of Carburized Fe-Based Powder Metallurgy Parts for Automotive Applications", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 3(08), pp.519, (2012).
47. Oshida Y., et. al., "Dental implant systems", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 11, pp. 1580-1678, (2010).